Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über γ-Pyridyl-azid
und einige neue Synthesen mit Hilfe von Pyridin

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau
vorgelegt von

Hans Partale

Promotion: 22. Juni 1929

Vortrag:
Sonnabend, 22. Juni 1929, 11 Uhr
in der Aula Leopoldina der Universität:
„Ueber Keto-Enol Tautomerie"

Breslau 1928

Spezial-Druckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, Ohlau in Schlesien

Gedruckt mit Genehmigung
der Hohen philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau.

Referent: Prof. Dr. E. Koenigs.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Januar 1929.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I.

Das von Anderson im Knochenteer entdeckte Pyridin wurde bald als der Stammkörper vieler wichtiger Pflanzenalkaloide erkannt, die wegen ihrer großen physiologischen und pharmakologischen Bedeutung von Interesse waren. Je umfassender das Tatsachenmaterial wurde, desto deutlicher trat die Aehnlichkeit zwischen Pyridin und Benzol zu Tage, die vielfach zum Vergleich anregte und schon in der Aufstellung der Körner-Dewar'schen Strukturformel zum Ausdruck gebracht worden war. Die Analogie des Pyridins zum Benzol wurde besonders gestützt durch seine außerordentliche Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse und durch seinen ausgeprägt aromatischen Charakter. Während sich die basischen, salzbildenden Eigenschaften des Pyridinmoleküls aus der Formel ohne weiteres ergeben, ist der Einfluß des Kernstickstoffs auf das Verhalten der fünf Kohlenstoffatome und der an ihnen haftenden Substituenten ein schwieriges und besonders interessantes Problem.

Decker[1] und Marckwald[2] sind der Anschauung, daß das Pyridin mit einem Nitrobenzol zu vergleichen sei, daß dem Stickstoff im Kern also dieselbe Wirkung zukommt, wie einer am Benzol haftenden Nitrogruppe. Den Widerstand, den das Pyridin dem Eintritt von Substituenten entgegensetzt, beruht offenbar auf dem Einfluß des wie ein Substituent zweiter Ordnung wirkenden Stickstoffatoms.

Die Betrachtung der Substitutionsvorgänge im Pyridin lehrt, daß in den wenigen Fällen in denen überhaupt eine Substitution stattfindet, die eintretenden Gruppen ausschließlich in die β-Stellung, also in die m-Stellung zum Stickstoffatom treten.

Endlich erkennt man eine Aehnlichkeit zwischen dem Einfluß des Stickstoffatoms im Pyridin und dem eines Substituenten zweiter Ordnung auf den Benzolring bei den α- und γ-Halogen-Substitutionsprodukten dieser Base. In diesen ist nämlich das

1) Decker, J. pr. Ch. 45, 51 (1892).
2) Marckwald, B. 26, 2187 (1893); B. 27, 1317 (1894).

Halogen ähnlich leicht beweglich wie in den o- und p-Halogen-Substitutionsprodukten des Nitrobenzols. Hingegen ist das Chlor im β-Chlorpyridin äußerst fest gebunden, wie es ja auch im m-Chlor-Nitrobenzol keinerlei Beweglichkeit zeigt.

Von Marckwald angestellte Versuche haben bestätigt, daß das Halogen in den α- und γ-Chlorverbindungen der Pyrindinbasen besonders dann leicht beweglich ist, wenn sich zu ihm in o- oder p-Stellung noch andere Substituenten befinden.

Auch die Anschauungen von Vorländer[3] über die Analogie zwischen Nitrobenzol und Pyridin stehen in gutem Einklang mit denen von Decker und Marckwald. Vorländer versuchte, diese Anschauungen durch folgende Erklärung zu vertiefen: Der negativ dreiwertige Stickstoff im Pyridin betätigt seine Valenzkräfte gegen die beiden benachbarten Kohlenstoffatome im Ringe. Ebenso wie der Stickstoff im Ammoniak besitzt auch der im Pyridin eine Koordinationslücke, die sich bei der Bildung der Pyridiniumsalze resp. der Halogenalkyl-Additionsprodukte zu erkennen gibt. Im Pyridiniumkomplex ist dann schließlich am Stickstoff eine positive Ladung lokalisiert, die der positiven Wirkung der Nitro-Gruppe im Benzol vergleichbar ist.

Bei vielen Substitutionsprodukten wurde die Aehnlichkeit zwischen der Pyridin- und Benzolreihe auch im Verhalten der Substituenten nachgewiesen; mitunter ergaben sich aber überraschende Abweichungen. Meist sind die Derivate in β-Stellung recht ähnlich den entsprechenden des Benzols, während die α- und γ-substituierten Pyridinabkömmlinge größere Abweichungen von den entsprechenden des Benzols zeigen. Bei dem bisher noch nicht allzureichlichem Material war daher jeder neue Fall von Interesse. Deshalb übernahm ich die Untersuchung eines besonders reaktionsfähigen Körpers, des γ-Pyridyl-azids, das nach den Versuchen von E. Koenigs, Weiss und A. Zscharn[4] einigermaßen zugänglich erschien.

In der Benzolreihe hat E. Fischer[5] das Verdienst, das Phenylazid als Erster mit guter Ausbeute dargestellt zu haben und zwar durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung. Dieses Phenylazid ist ein sehr reaktionsfähiger Stoff; er explodiert bei der Destillation unter

3) Vorländer, B. 52, 279 (1919).
4) E. Koenigs, Weiß u. Zscharn B. 59, 316 (1926).
5) E. Fischer, A. 190, 92 (1878).

gewöhnlichem Druck. Konzentrierte Salzsäure und Kalilauge sind in der Kälte ohne jede Einwirkung; dagegen zerfällt es bei längerem Kochen mit starker Salzsäure in Stickstoff und o- und p-Chloranilin;[6] eine Reaktion, die sich durch das folgende Schema erklären läßt:

$$C_6H_5N_3 + 2\,HCl = C_6H_5NH_2 + Cl_2 + N_2$$
$$= C_6H_4ClNH_2 + HCl + N_2.$$

Mäßig verdünnte Schwefelsäure erzeugt p-Amino-phenol. Mit Arylmagnesiumderivaten reagiert das Phenylazid unter Bildung von Diazoamino-Verbindungen[7] gemäß den Gleichungen:

$$C_6H_5N{=}N{\equiv}N + BrMgAr = C_6H_5N(MgBr)N{=}N \cdot Ar$$
$$C_6H_5\text{-}N(MgBr)\,N = N\,Ar + H_2O =$$
$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}N = N\,Ar + Mg\text{-}Br\text{-}OH.$$

Ganz analog zur Benzolreihe gelangt man in der Pyridinreihe zum 4-Pyridyl-azid.

Als Ausgangsstoff dient 4-Pyridyl-hydrazin. Zu seiner Herstellung wird Acetondioxalester,[8] gewonnen aus Aceton und Oxalester,[9] durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure unter gleichzeitiger Verseifung der beiden Estergruppen in Chelidonsäure[10] verwandelt. Diese läßt sich durch Behandeln mit konzentriertem Ammoniak in Chelidamsäure[11] überführen, die, bei 160° getrocknet, durch trockene Destillation unter Kohlendioxydabspaltung in 4-Oxy-pyridin übergeht. Behandelt man dieses nach E. Koenigs und Kinne[12] mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das 4-Chlorpyridin. Marckwald hat zuerst die große Reaktionsfähigkeit der α- und γ-Chlorpyridine zur Darstellung von Hydrazinen ausgenutzt, ohne diese Hydrazine näher untersucht zu haben. Nach E. Koenigs, Weiß und Zscharn[13] wurde das 4-Chlorpyridin im Einschmelzrohr mit 2,5 Mol Hydrazinhydrat zum 4-Pyridyl-hydrazinmonohydrochlorid umgesetzt, welches zur Darstellung des 4-Pyridyl-azids diente. Durch Behandeln des salzsauren 4-Pyridylhydrazins mit 2 Mol Natriumnitrit in eisessigsaurer Lösung erhielt ich ein braunes Oel, aus dem ich mit konzentrierter Salzsäure das salzsaure 4-Pyridylazid in Form von schönen weißen Nadeln iso-

6) P. Grieß, B. 19, 313 (1886).
7) O. Dimroth, B. 36, 910 (1903).
8) Willstaedter und Pummerer, B. 37, 3733 (1904).
9) Frankland & Diuppa, A. 142, 22 (1867).
10) L. Claisen, B. 24, 117 (1891).
11) Haitinger & Lieben, M.f.Ch. 6, 285 (1885).
12) E. Koenigs & Kinne, B. 54, 1360 (1921).
13) E. Koenigs, Weiß, Zscharn B. 59, 317 (1926).

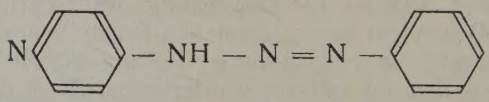
lieren konnte. Daraus wurde durch Einwirkung von Alkali die freie Base dargestellt. Die Eigenschaften beider Stoffe stimmten mit der kurzen Beschreibung von Zscharn vollkommen überein, und die vollständige Analyse des salzsauren Pyridylazids bewies mir, daß tatsächlich dieser Stoff vorlag, wie Zscharn angenommen hatte. Zum Unterschied von der Benzolreihe konnte ich das dem Nitroso-phenylhydrazin entsprechende Zwischenprodukt, welches E. Fischer[14] isoliert hatte, in der Pyridinreihe nicht erhalten.

Hingegen ist das Verhalten des Pyridyl-azids von dem des Phenylazids sehr verschieden. Während dieses, wie ich schon oben erwähnte, beim Kochen mit starker Salzsäure Substitution durch Chlor erleidet, also o- und p-Chloranilin bildet, erwieß sich das Pyridyl-azid gegen eine Substituion unzugänglich.

Beim Kochen mit 20-proz. Salzsäure wurde der Stickstoff abgespalten, und es resultierte γ-Amino-pyridin, das ich durch den Mischschmelzpunkt sicher als solches identifizieren konnte. Da ich annehme, daß man es hier mit einer einfachen Säurewirkung zu tun hat, habe ich keinen Versuch mit Schwefelsäure mehr angestellt, der zweifellos das gleiche Resultat ergeben dürfte.

In Analogie zur Benzolreihe versuchte ich nun in der Pyridinreihe die Umsetzung des 4-Pyridyl-azids mit Phenylmagnesium-bromid. Sofort fiel auf Zugabe der aetherischen Lösung von 4-Pyridyl-azid zu der Phenylmagnesiumbromid-Lösung ein schön krystallisierter gelber Stoff aus, der, mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, einen gleichbleibenden Schmelzpunkt zeigte.

Es lag die Vermutung nahe, den analogen Stoff zur Benzolreihe, also Benzol-diazo-amino-pyridin



erhalten zu haben.

Trotz zahlreicher Analysen konnte ich keine Uebereinstimmung in den Resultaten erzielen, auch gelang es mir nicht, aus den gefundenen Ergebnissen eine passende Formel aufzustellen. Immer hatte es den Anschein, als ob eine CH_2-Gruppe mehr

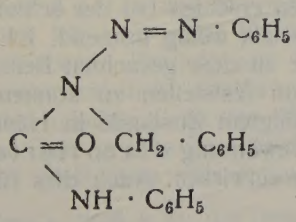
14) E. Fischer, A. 190 90 (1878).

in dem neuen Stoff enthalten sei als der obigen Formel entspricht, deren Vorhandensein jedoch, nach dem zu erwartenden Verlauf der Reaktion zu schließen, in keiner Weise Erklärung finden konnte.

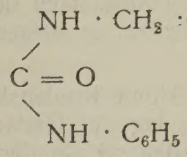
Da der neue Stoff zwölf Atome Kohlenstoff auf vier Atome Stickstoff zu enthalten schien, lag der Gedanke nahe, daß der Pyridinkern nicht darin enthalten sei, sondern die Kohlenstoffe in zwei Benzolkernen gebunden seien. Es wäre immerhin möglich, daß sich das Pyridylazid oder das primäre Anlagerungsprodukt mit Phenylmagnesiumbromid zersetzte und nun zwei Benzolabkömmlinge mit einander reagierten. Um das nachzuweisen, habe ich dieselbe Reaktion an Stelle von Phenylmagnesiumbromid mit Methyl-phenylmagnesiumbromid durchgeführt. War die oben geäußerte Vermutung richtig, so mußte dieses Mal der neue Stoff vierzehn Kohlenstoffatome enthalten. Die Reaktion verlief vollkommen analog derjenigen mit Phenylmagnesiumbromid, aber der neue Stoff enthielt wiederum nur eine CH_2-Gruppe mehr, also dreizehn Kohlenstoffatome, als der obigen Formel eines Toluol-diazo-amino-pyridins entsprach.

Um zu untersuchen, ob der gelbe Körper überhaupt als Diazoamino-Körper vorliegt, behandelte ich ihn nach der Methode von Goldschmidt[15] zur Bestimmung gemischter Diazoamino-Verbindungen mit Phenylisocyanat. Dadurch entsteht ein Diazoharnstoff, der dann durch Kochen mit Säuren gespalten wird. Man erhält hierbei einen disubstituierten Harnstoff, an dessen einem Stickstoffatom die vom Phenylisocyanat C_6H_5-N=C=O herrührende Phenylgruppe sitzt, während das zweite Stickstoffatom jenes Radikal gebunden hält, das im ursprünglichen Diazoaminokörper am Imin-Stickstoff steht.

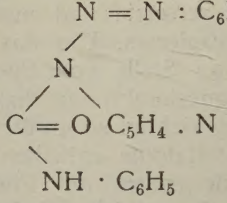
Auf diese Weise entsteht z. B. aus Diazo-benzol-benzyl-amin ein Diazoharnstoff von der Formel.



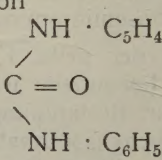
Nach der Spaltung resultiert Benzyl-phenyl-Harnstoff:



Analog dazu würde in unserem Falle ein Diazoharnstoff von der Formel



entstehen, bei dessen Spaltung mit Salzsäure sich einerseits Pyridyl-phenyl-harnstoff



andererseits Phenol bilden müßte. Es ließ sich jedoch mit Bromwasser kein Phenol als Tribromphenol nachweisen, so daß für den untersuchten Stoff eine Diazoamino-Konstitution nicht sehr wahrscheinlich ist. Auf die Aufklärung des durch Salzsäure erhaltenen zweiten Spaltungsstückes verzichtete ich.

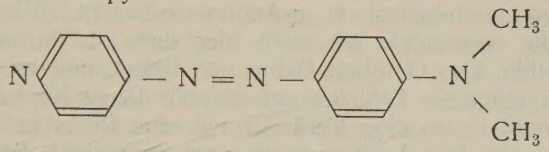
Ueber die Konstituion der Einwirkungsprodukte von Phenylmagnesiumbromid resp. Tolyl-magnesiumbromid auf das Pyridylazid kann ich nichts sagen; eine weitere Untersuchung zur Aufklärung derselben erschien bei der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials wenig lohnend. Ich versuchte deshalb auf anderem Wege zu dem gesuchten Benzol-diazo-aminopyridin zu gelangen, um feststellen zu können, ob ich etwa diesen Stoff in verunreinigtem Zustande in Händen hätte.

Ich ließ zu seiner Gewinnung diazotiertes 4-Aminopyridin auf Anilin einwirken. Auch dies führte nicht zum

15) Goldschmidt, B. 21, 2557 (1888).

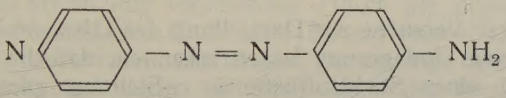
Ziel; denn das 4-Diazo-pyridin kuppelt bereits in saurer Lösung mit dem Anilin, wobei der Diazo-Rest nicht in der Amino-Gruppe sondern im Kern angreift. So erhielt ich p-Amino-benzol-azo-4-pyridin, das bis dahin noch nicht bekannt war.

E Koenigs und Kinne[16] hatten bereits durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-pyridin mit Dimethylanilin Dimethyl-amino-benzol-azo-pyridin



erhalten.

Ganz analog dazu diazotierte ich nun 4-Amino-pyridin nach O. N. Witt[17], erhielt ebenfalls als Nebenprodukt in geringen Mengen Amino-nitro-pyridin und kuppelte die Diazonium-Lösung mit salpetersaurem Anilin. Beim Zusammengeben der Lösungen schied sich sofort das krystallisierte Salz des p-Amino-benzol-azo-pyridins ab, aus dem ich die freie Base, das Amino-benzol-azo-pyridin



leicht gewinnen konnte. Die Analyse ergab die berechneten Werte. Ein Vergleich mit dem anfangs aus 4-Pyridyl-azid und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Stoff ergab, daß diese beiden Substanzen nicht identisch sind.

Nun suchte ich auf anderem Wege das Benzol-diazo-amino-pyridin zu erhalten, um es mit meinem gelben, aus Pyridylazid und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Körper vergleichen zu können. Dieses Mal schlug ich den entgegengesetzten Weg ein:

Ich diazotierte Anilin und kuppelte mit 4-Amino-pyridin. So erhielt ich eine gelbe Krystallmasse, die aber mit dem oben beschriebenen Produkt aus 4-Pyridylazid und Phenylmagnesiumbromid nicht identisch war, und die sich wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln und ihrer großen Zersetzlichkeit schwer umkrystallisieren ließ. Der Stoff löste sich in verdünnter Salzsäure mit

16) Koenigs, Kinne u. Weiß B. 57, 1173 (1924).
17) O. N. Witt, B. 42, 2953 (1909).

tiefroter Farbe unter teilweiser Zersetzung. Beim Aufkochen trat deutlich Phenolgeruch auf. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß tatsächlich das gesuchte Benzol-diazo-amino-pyridin vorlag. Ich verzichtete auf die Analyse dieses Stoffes, da ich hoffte, ihn in einen beständigeren und bereits bekannten überführen zu können, nämlich das oben beschriebene Amino-Benzol-azo-pyridin. Dies versuchte ich in Analogie zur Umlagerung von Diazo-amino-benzol in p-Amino-azo-benzol. Wie in der Benzolreihe verwendete ich auch hier dazu Anilin und salzsaures Anilin. Das Gemisch färbte sich tiefrot, und es schieden sich nach längerem Erhitzen auf 50—60° lange Krystallnadeln aus. Es mußte also eine Veränderung, eine Reaktion vor sich gegangen sein. Die Analyse ergab nun zwar nicht die berechneten Werte des erwarteten umgelagerten Stoffes; sondern es stimmten die gefundenen Werte recht gut auf einen Stoff $C_{17}H_{15}N_4$.

Ich hege die Vermutung, die ich nur mit allem Vorbehalt erwähnen möchte, daß es sich hier um einen Stoff handelt, in dem eine Pyridinmolekel in irgend einer bis jetzt noch nicht zu erklärenden Art mit einer p-Amino-azo-benzol-Molekel verknüpft ist.

Auch diese Versuche zur Darstellung des Diazo-amino-Derivates und seine Umlagerung lassen erkennen, daß die Pyridin-Derivate mit einer Stickstoffkette in γ-Stellung ganz andere Reaktionen geben wie die analogen Stoffe in der Benzolreihe. So verhält sich auch das Pyridyl-azid ganz anders als das Phenyl-azid; durch Säuren wird es einfach in 4-Amino-pyridin verwandelt. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid verläuft offenbar sehr kompliziert, ebenso wie die Reaktionsreihe Einwirken von Diazobenzol auf 4-Amino-pyridin und nachfolgendes Umlagern mit salzsaurem Anilin nicht die nach der Analogie mit der Benzolreihe zu erwartenden einfachen Stoffe gibt. Da die Aufklärung dieser komplizierten Reaktionen bei der schweren Zugänglichkeit der in Frage kommenden Substanzen eine unverhältnismäßige Aufwendung von Zeit und Arbeit beanspruchen dürfte, habe ich diese Versuche abgeschlossen und mich einem anderen Thema zugewandt.

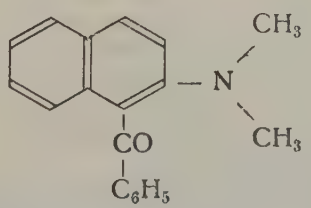
II.

Es handelt sich um die Untersuchung der Einwirkung von Säurechloriden und Pyridin auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator. Es sind im hiesigen Institut eine Reihe von Untersuchungen über diese Reaktion ausgeführt worden; die erste Beobachtung auf diesem Gebiete stammt von H. Friedrich[18], der aus Phosphoroxychlorid und Dimethylanilin bei Gegenwart von Pyridin das Hexa-methyl-triamino-triphenyl-phosphinoxyd erhielt.

Ich habe die Einwirkung von Säurechloriden auf tertiäre Naphtylamine studiert und zwar in erster Linie die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und den beiden Dimethyl-amino-naphthalinen bei Gegenwart von Pyridin oder Chinolin und Naturkupfer C. Die Wirkung von Chinolin und Pyridin ist bei diesen Reaktionen vollständig verschieden. Durch die Zugabe von Pyridin und Naturkupfer C zu dem Benzoylchlorid und den Dimethyl-naphthylaminen entstanden Phenyl-naphthyl-Ketone; es handelt sich also hierbei um eine Abart der Reaktionen von Friedel-Crafts.

Ich ließ zunächst β-Dimethyl-naphthylamin mit Benzoylchlorid, Pyridin und Naturkupfer C unter Feuchtigkeitsausschluß mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur und darauf bei 150° reagieren und erhielt einen Stoff, den ich, nach der Analyse hin zu urteilen, für das 2-Dimethylamino-1-naphthyl-phenyl-keton halte.

I.

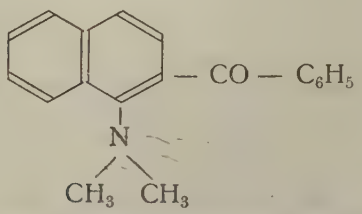


18) H. Friedrich, Dissertation Breslau 1924.

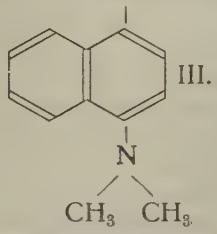
Die Ketogruppe konnte ich allerdings nicht mit Phenylhydrazin nachweisen.

Wegen Mangel an Ausgangsmaterial setzte ich dieselbe Reaktion mit α-Dimethyl-naphthyl-amin an, das mir in reichlicherem Maße zur Verfügung stand. Hier erhielt ich eine Krystallmasse, die ich, als ich sie durch Umkrystallisation aus Ligroin reinigen wollte, als ein Gemisch von zwei Isomeren erkannte. Ich trennte sie durch Krystallisation aus Ligroin in einen weißen Stoff vom Schmp. 119° und einen gelben vom Schmp. 108°. Die Analyse lieferte dieselben Werte wie die für 2-Dimethylamino-I-naphthyl-phenyl-keton. Der Benzoylrest war im α-Dimethyl-naphthylamin also wahrscheinlich einmal in 2-Stellung, das andere Mal in 4-Stellung zum Aminstickstoff eingetreten.

II.



III.



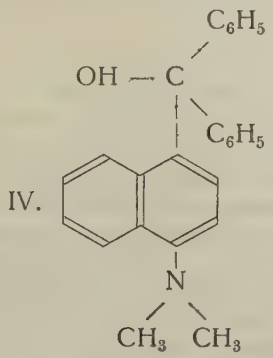
Ganz allgemein hat von zwei isomeren Stoffen die o-Verbindung den höheren Schmelzpunkt als die p-Verbindung. Demnach käme dem weißen Stoff die Formel II und dem gelben Formel III zu, also 1-Dimethylamino-2-naphthyl-phenyl-keton resp. 1-Dimethylamino-4-naphthyl-phenyl-keton.

Beim Versuche, von Stoff II ein Phenylhydrazon oder ein Oxim darzustellen oder ihn mit Phenylmagnesiumbromid umzusetzen, erhielt ich den Ausgangsstoff zurück.

Beim Erhitzen mit 20 % iger Salzsäure im Einschmelzrohr erhielt ich Benzoesäure, die ich durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten nachweisen konnte. Als zweites Spaltungsstück lag Dimethylaminonaphthalin vor, das ich durch Geruch und Siedepunkt sicher als solches identifiziert habe. Diese Spaltung zeigt, daß hier tatsächlich das Keton vorgelegen haben muß, obgleich sich die Ketogruppe durch die üblichen Reagenzien nicht nachweisen ließ.

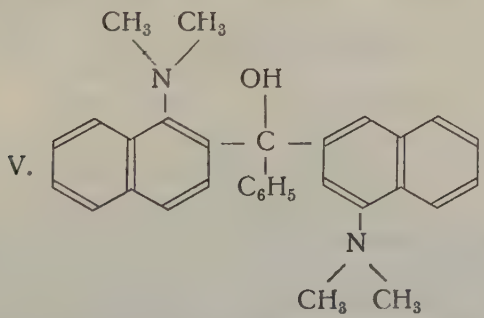
Dagegen zeigte sich Stoff III etwas reaktionsfähiger. Ein Phenylhydrazon konnte ich zwar ebenfalls nicht herstellen, doch glückte mir die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid.

Wie zu erwarten war, entstand das Bisphenyl-4-dimethylamino-1-naphthyl-karbinol,



das sich leicht isolieren ließ. Es ist ein rein weißer Stoff, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst. Diese Reaktion beweist, daß die angenommenen Konstitutionen richtig sind. Nur das 1, 4-Derivat reagiert mit Grignard-Lösung, bei dem 1, 2-Derivate wird dies offenbar durch die benachbarte Dimethylaminogruppe verhindert.

Ein gänzlich anderer Reaktionsverlauf trat ein, wenn ich α-Dimethylnaphthylamin mit Benzoylchlorid, Chinolin und Kupfer reagieren ließ. Dieses Mal gingen zwei Dimethyl-naphthylamin-Molekeln an den Benzoylrest heran, und ich erhielt einen Stoff $C_{31}H_{30}ON_2$, dem etwa das folgende Formelbild entsprechen dürfte:

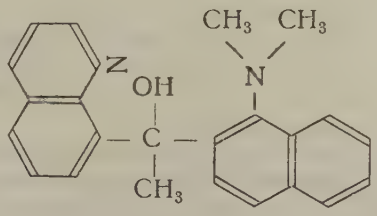


Ich nehme diese Formel in Analogie zu den Stoffen an, die bei derselben Reaktion mit Dimethylanilin entstehen, worüber demnächst von anderer Seite berichtet werden wird. Zugleich

möchte ich hier bemerken, daß dagegen die Bildung der Phenylketone durch diese Reaktion bei den Dimethylaminonaphthalinen zum ersten Mal beobachtet worden ist.

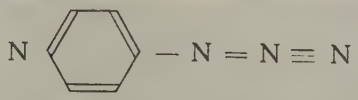
Ein ganz unerwartetes Resultat erhielt ich, als ich endlich das Benzoylchlorid durch Acetylchlorid ersetzte und dieses zusammen mit α-Dimethylaminonaphthalin, Chinolin und Kupfer in Reaktion treten ließ. Wieder nahm die Reaktion einen ganz eigenartigen, unerwarteten Verlauf. Nach der Analyse war ein Stoff $C_{23}H_{22}ON_2$ entstanden. Anscheinend haben sich mit dem Acetylrest eine Dimethylaminonaphthalin-Molekel und eine Chinolinmolekel vereinigt. Eine Formel kann ich natürlich nur mit allem Vorbehalt wiedergeben, — die unten angegebene soll nur zur Veranschaulichung dienen —, zumal über die Stellung des Karbinolrestes im Chinolin resp. Dimethylaminonaphthalin sich gar nichts sagen läßt.

VI.



Praktischer Teil.

Darstellung von γ-Pyridyl-azid.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des γ-Pyridylazids diente das salzsaure γ-Pyridyl-hydrazin, das nach der Vorschrift von E. Koenigs, Weiß und Zscharn gewonnen worden war.

7,5 gr salzsaures γ-Pyridyl-hydrazin, die in ca. 100—120 ccm Eisessig gelöst sind, werden mit 7 gr Natriumnitrit versetzt.

Man läßt die alsbald einsetzende Gasentwicklung mehrere Minuten bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Wenn sie nachläßt, gibt man noch weitere 2,5 gr Natriumnitrit hinzu. Nach einigen Minuten kocht man auf, läßt erkalten und gibt so viel Natronlauge hinzu, bis sich das γ-Pyridyl-azid als braunes Oel vollständig abgeschieden hat. Dieses wird nun mit Aether ausgeschüttelt, der aetherische Auszug über Natriumsulfat getrocknet, und der Aether abdestilliert. Ausbeute: 4,9 gr oder 95 % der Theorie. Das so erhaltene rohe γ-Pyridyl-azid ist leicht löslich in Aether und Benzol, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In Wasser ist es ziemlich löslich und kann durch Alkalien abgeschieden werden.

Mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung bildet es ein Pikrat in Form von langen gelben Nadeln, die bei 127° schmelzen.

Das γ-Pyridyl-azid besitzt einen ganz charakteristischen Geruch; es scheint betäubende Wirkungen auszuüben, auch ruft es mitunter Kopfschmerzen und Schwindelgefühl, selbst in geringen Mengen eingeatmet, hervor. Da ich bei der Destillation eine Explosion befürchten mußte, führte ich das Azid in das salzsaure Salz über, das sich leicht analysenrein gewinnen ließ.

Das γ-Pyridyl-azid wird mit fünf Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und zur Trockne gedampft, wobei eine weiße Krystallmasse erhalten wird. Diese wird in Alkohol gelöst, und die abgekühlte Lösung dann mit dem gleichen Volum absoluten Aethers versetzt, wobei das salzsaure Salz des γ-Pyridyl-azids ausfällt.

0,1088 gr Subst.: 0,1536 gr CO_2, 0,0340 gr H_2O u. 0,0245 gr Cl
0,1021 gr Subst.: 32,7 ccm N (22°, 751 mm)

		C	H	N	Cl
	Gef.	38,5	3,49	35,74	22,52
$C_5H_5N_4Cl$	Ber.	38,34	3,22	35,81	22,66

Das salzsaure γ-Pyridyl-azid krystallisiert in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 171°. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, fast unlöslich in Essigester. Um die freie Base aus dem salzsauren Salz zu erhalten, wird die wässrige Lösung des letzteren mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf sich das γ-Pyridyl-azid als braunes Oel abscheidet.

Einwirkung von Salzsäure auf γ-Pyridyl-azid.

1 gr γ-Pyridyl-azid-hydrochlorid wird mit 20 ccm 20 % iger Salzsäure unter Rückfluß gekocht bis die Stickstoffentwicklung aufhört, und das Gemisch darauf noch sechs Stunden im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Nun wird die Lösung alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherauszug über Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es bleiben rötlichbraune Krystalle von Schmp. 149° zurück. Nach Umkrystallisation aus Benzol liegt der Schmp. bei 154°. Der Mischschmelzpunkt mit γ-Amino-pyridin zeigt ebenfalls 154°, also keine Depression.

Einwirkung von Phenylmagnesium-bromid auf γ-Pyridyl-azid.

Eine aus 1 gr Brombenzol, 0,1 gr Magnesiumspänen und 5 ccm absolutem Aether dargestellte Phenylmagnesiumbromid-Lösung befindet sich in einem Kolben mit Rückflußkühler, welcher mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Dazu läßt man 0,7 g Pyridyl-azid in aetherischer Lösung zutropfen. Der Aether gerät lebhaft ins Sieden; es ist deshalb vorteilhaft, die Reaktion durch Kühlung zu mäßigen. Der Kolbeninhalt verwandelt sich dabei in eine hellgelbe Krystallmasse. Nun zersetzt man die Brommagnesium-Verbindung mit Eiswasser, schüttelt mehrere Male mit Aether aus, trocknet die vereinigten aetherischen Auszüge über Natriumsulfat und destilliert den Aether ab. Es bleiben schöne gelbe Krystalle zurück, die, mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, bei 174° schmelzen. Ausbeute: 0,3 gr.

Trotz mehrfacher Analysen konnte ich keine übereinstimmenden Werte erhalten, auch stimmten sie nicht auf die Formel des gesuchten Benzol-diazo-amino-pyridins.

		C	H	N
$C_{11}H_{10}N_4$	Ber.:	66,63	5,09	28,28
$C_{12}H_{12}N_4$	Ber.:	67,92	5,66	26,42
	Gef.:	68,41	5,34	26,40

Zur Reinigung meines gelben Stoffes setzte ich zu seiner alkoholischen Lösung eine alkoholische Pikrinsäurelösung, worauf sofort das Pikrat in Form von langen gelben Nadeln ausfiel, die bei 124—125° schmolzen. Aus diesem setzte ich mit Natronlauge wieder die Base in Freiheit. Auch sie hatte denselben Schmp. von 174°.

Salzsaures Salz.

Der gelbe Stoff (Schmp. 174°) wurde mit Wasser aufgeschlemmt und tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt bis Lösung eintrat. Nach weiterer Zugabe einiger Tropfen Salzsäure wurde das salzsaure Salz in Form von hellgelben Krystallen erhalten, die bei 138° schmolzen. Beim weiteren Kochen des salzsauren Salzes mit Salzsäure trat heftige Stickstoffentwicklung auf und ein starker Phenolgeruch machte sich bemerkbar. Nun wurde ausgeaethert und die wässrige Schicht eingedampft. Es blieb eine geringe Menge eines weißen Stoffes zurück, von dem ich mit Platin-chlorid ein Platinsalz vom Schmp. 247° herstellte. Denselben Schmelzpunkt besitzt das Chloro-platinat des γ-Amino-pyridins; zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Einwirkung von Tolyl-magnesium-bromid auf γ-Pyridyl-azid.

Analog zu der Umsetzung von γ-Pyridyl-azid mit Phenylmagnesiumbromid ließ ich nun eine aus 1,6 gr Bromtoluol, 0,15 gr Magnesiumspänen und 3 ccm Aether dargestellte Tolylmagnesiumbromid-Lösung auf die Lösung von 1 gr γ-Pyridylazid in 5 ccm absoluten Aether einwirken. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt, ausgeaethert, die aetherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Aether verdampft. Es blieben gelbe Krystalle zurück, die aus Benzol umkrystallisiert wurden und bei 180° schmolzen.

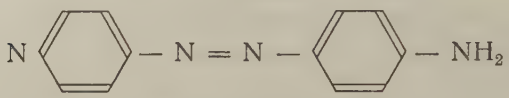
		C	H	N
$C_{12}H_{12}N_4$	Ber.:	67,92	5,66	26,42
$C_{13}H_{14}N_4$	Ber.:	69,00	6,24	24,78
	Gef.:	67,98	6,64	23,73

Versuch nach Goldschmidt, die Konstitution der Diazo-amino-Verbindungen aufzuklären.

Eine Lösung von 0,4 gr des gelben Stoffes (Schmp. 174°) in Ligroin wurde mit einer Lösung von 0,26 gr Phenylisocyanat in Ligroin versetzt und diese Lösung nun unter Rückfluß 3 Stunden lang gekocht. Schon nach einer Stunde trat eine Trübung auf, die mit der Zeit zunahm. Beim Abkühlen setzte sich an den Wandungen des Kolbens ein Oel ab. Nun verdampfte ich

den größten Teil des Ligroins am absteigenden Kühler und goß die dunkelbraun gefärbte Ligroin-Lösung ab. Den Rückstand löste ich in Essigester, aus dem sich beim Einengen Krystalle vom Schmp. 206° abschieden. Sie wurden mit Salzsäure gekocht und die Lösung mit Wasserdampf destilliert. Nach Zugabe von Bromwasser zu dem Destillat schieden sich bräunliche Flocken, ab, die bei 81° schmolzen; während Phenol mit Bromwasser Tribromphenol vom Schmp. 95° gibt.

p-Amino-benzol-azo-4-pyridin.



Zunächst wird γ-Amino-pyridin diazotiert.

Ein inniges Gemisch von 1 gr γ-Amino-pyridin mit 1,5 gr fein gepulvertem Kalium-pyrosulfit wird in ganz kleinen Portionen unter Umrühren allmählich in 6 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) eingetragen. Nach Zugabe von kleinen Eisstückchen fällt wenig Amino-nitro-pyridin aus. Dieses wird eiskalt abgesaugt und das Filtrat mit einer Lösung von 1 gr frisch destilliertem Anilin in Salpetersäure versetzt. Sofort fällt das salpetersaure Salz des p-Amino-benzol-azo-4-pyridins in Form von rotbraunen Krystallen aus. Sie schmelzen bei 88° und sind in Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung des salpetersauren Salzes fällt mit Natriumhydrat die freie Base, das p-Amino-benzol-azo-4-pyridin, aus. Sie wird abgesaugt, in Aether gelöst, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es bleiben rötlichgelbe Kristallnädelchen zurück, die, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 156° zeigen. Amino-benzol-azo-4-pyridin ist löslich in heißem Wasser, Aether und Alkohol.

0,0914 gr Subst.: 0,2243 gr CO_2 u. 0,0426 gr H_2O,
0,0807 gr Subst.: 20 ccm N (19°, 749 mm).

		C	H	N
$C_{11}H_{10}N_4$	Ber.:	66,63	5,09	28,28
	Gef.:	66,90	5,20	28,26

Reaktionsprodukt aus diazotiertem Anilin und γ-Amino-pyridin.

1 gr frisch destilliertes Anilin wird in Salzsäure in gewohnter Weise diazotiert.

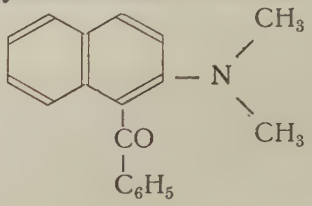
Zu der Diazonium-Lösung gibt man die Lösung von 1 gr γ-Amino-pyridin in 5 ccm Wasser. Sofort fällt eine gelbe Krystallmasse aus, die abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wird; Schmp. 70°, Ausbeute: 0,8 gr. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Essigester, Methanol, Aceton, Pyridin, Tetrachlorkohlenstoff; löslich in heißem Wasser. Der Stoff ist sehr zersetzlich und verfärbt sich beim Liegen. Er löst sich in verdünnter Salzsäure mit tiefroter Farbe unter teilweiser Zersetzung. Beim Aufkochen trat deutlich Phenolgeruch auf. Da sich der Stoff wegen seiner leichten Löslichkeit schwer umkrystallisieren ließ, versuchte ich ihn umzulagern.

Ich löste 0,7 gr des Stoffes in 1,75 gr Anilin und fügte 0,35 gr festes, gut getrocknetes salzsaures Anilin hinzu. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang auf 50° und weitere 2 Stunden auf 60° erhitzt, bis eine Probe beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure keine Gasentwicklung mehr gab. Das Gemisch, das sich tiefrot gefärbt hatte, wurde über Nacht stehen gelassen, worauf die Masse erstarrte. Das Gemisch wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und so lange gekocht, bis der Geruch nach Anilin verschwunden war. Darauf wurde mehrere Male ausgeaethert, die vereinigten aetherischen Auszüge über Natriumsulfat getrocknet und der Aether verdampft. Es blieb eine dunkelbraune Krystallmasse zurück. Ausbeute 0,5 gr. Zur Reinigung wurde der Stoff in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser ausgefällt; er krystallisierte in schönen langen braunen Nadeln, die bei 120° schmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton.

0,0744 gr Subst.: 0,2025 gr CO_2 u. 0,0380 gr H_2O,
0,1008 gr Subst.: 18,4 ccm N (22°, 754 mm).

		C	H	N
$C_{17}H_{15}N_4$	Ber.:	74,13	5,49	20,36
	Gef.:	74,23	5,72	20,46

2-Dimethylamino-l-naphthyl-phenyl-keton.



5,8 gr β-Dimethyl-naphthylamin, 5 gr Benzoylchlorid, 5 gr Pyridin und 0,3 gr Naturkupfer C werden 5 Stunden in einem Kolben mit eingeschliffenem Rohr, welches durch ein Chlorcalziumrohr verschlossen ist, auf dem Wasserbad und darauf 3 Stunden im Oelbad auf 150° erhitzt, wobei sich die Lösung nach kurzer Zeit intensiv dunkelrot färbt. Nun wird die Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überschüssiges Pyridin und Dimethyl-naphthylamin überdestilliert. (Letzteres läßt sich aus dem übergegangenen Destillat durch Ausaethern wiedergewinnen). Der Kolbeninhalt wird mehrere Male ausgeaethert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Aether verjagt. Es bleibt ein dunkelbraunes Oel zurück, das ich durch fraktioniertes Fällen mit Pikrinsäure gereinigt habe. Das Oel wird in Alkohol gelöst, ebenso die theoretisch nötige Menge Pikrinsäure. Von dieser Lösung werden nun jedes Mal eine kleine Portion, etwa der zehnte Teil, zu der ersten Lösung zugegeben und der schmutzige Niederschlag jedes Mal abgesaugt. Bei der dritten bis vierten Fällung ist der Niederschlag rein gelb und nun wird der Rest der Pikrinsäure zugesetzt. So wurde ein reines Pikrat vom Schmp. 174° erhalten. Dieses wird nun in die freie Base zurückverwandelt. Es wird mit Wasser aufgeschlemmt, mit Aether überschichtet und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Die aetherische Schicht wird abgehoben, getrocknet und darauf der Aether abdestilliert. Es bleiben bräunlich-gelbe Krystalle zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute: 4 gr gleich 43 % der Theorie.

0,0992 gr Subst.: 0,3014 gr CO_2 und 0,0567 gr H_2O,
0,1052 gr Subst.: 5 ccm N (18°, 734 mm).

		C	H	N
$C_{19}H_{17}ON$	Ber.:	82,91	6,18	5,09
	Gef.:	82,86	6,40	5,27

Das 2-Dimethylamino-1-naphthyl-phenyl-keton krystallisiert in kleinen gedrungenen Nadeln vom Schmp. 65°. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton und verdünnten Mineralsäuren; unlöslich in Wasser.

———

1-Dimethylamino-2-naphthyl-phenyl-keton.
1-Dimethylamino-4-naphthyl-phenyl-keton.

5,8 gr α-Dimethyl-naphthylamin, 5 gr Benzoylchlorid, 5 gr Pyridin und 0,3 gr Naturkupfer C werden entsprechend der Umsetzung mit β-Dimethyl-naphthylamin behandelt. Nach Verjagen des Aethers bleibt ebenfalls ein braunes Oel zurück. Da es keine Neigung zur Krystallisation zeigt, wird es abermals in Aether gelöst und diese Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Darauf wird die salzsaure Lösung alkalisch gemacht und so lange mit Aether ausgezogen, bis er nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die vereinigten aetherischen Auszüge werden nun mit Ammoniumcarbonat-Lösung und darauf mit Wasser ausgeschüttelt. Die energisch getrocknete aetherische Lösung ergibt nach Verdampfen des Aethers eine Krystallmasse vom Schmp. 95°. Ausbeute: 6,5 g gleich 70 % der Theorie.

Der Stoff wird mit wenig Ligroin gekocht, wobei ein Teil mit gelber Farbe in Lösung geht, während der andere weiße Teil am Boden zurückbleibt; von diesem wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Filtrat gelbe Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden und bei 108° schmelzen.

0,1061 gr Subst.: (Schmp. 108°): 0,3223 gr CO_2 u. 0,0613 gr H_2O
0,1013 gr Subst.: 4,6 ccm N (17°, 753 mm).

		C	H	N
$C_{19}H_{17}ON$	Ber.:	82,9	6,18	5,09
	Gef.:	82,85	6,47	5,2

Der in Ligroin schwerer lösliche weiße Anteil ergibt, aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert, weiße Krystalle vom Schmp. 119°.

0,1049 gr Subst.: (Schmp. 119°): 0,3201 gr CO_2 u. 0,0562 g H_2O

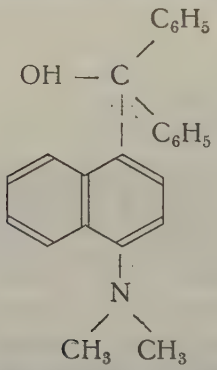
		C	H
$C_{19}H_{17}ON$	Ber.:	82,9	6,18
	Gef.:	83,2	6,0

Sowohl das 1-Dimethylamino-2-naphthyl-phenyl-keton (Formel II) wie das 1-Dimethylamino-4-naphthyl-phenyl-keton (Formel III) krystallisieren in Gestalt von kleinen, kurzen, dicken Nadeln, die sich in Aether, Alkohol, Ligroin, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren lösen.

Beim Versuche, vom 1-Dimethylamino-2-naphthyl-phenyl-keton (Formel II) ein Phenylhydrazon oder ein Oxim darzustellen oder ihn mit Phenylmagnesiumbromid-Lösung umzusetzen, erhält man den Ausgangsstoff zurück.

Wird er im Bombenrohr mit 20 %iger Salzsäure 10 Stunden lang auf 120° erhitzt, scheiden sich wasserklare Krystallblättchen ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 121° zeigen und als Benzoesäure identifiziert worden sind; sie werden abgesaugt. Um das zweite Spaltungsstück, Dimethylamino-naphthalin, zu isolieren, wird das saure Filtrat alkalisch gemacht, die ausgeschiedene Base mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeaethert. Der aetherische Auszug wird getrocknet und der Aether abgedampft. Es bleibt Dimethylamino-naphthalin vom Sp. 275° zurück.

Bisphenyl-4-dimethylamino-1-naphthyl-carbinol.



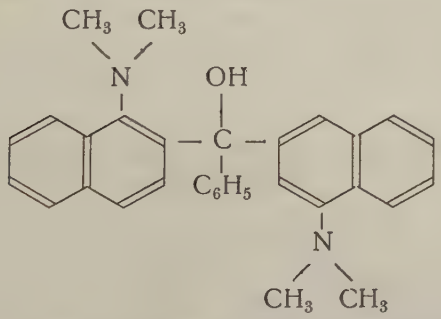
Zu einer aus 0,8 gr Brombenzol, 0,1 gr Magnesiumspänen und 5 ccm abs. Aether dargestellten Phenylmagnesiumbromid-Lösung, die sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befindet und mit einem Chlorcalziumrohr verschlossen ist, läßt man 0,3 gr 1-Dimethylamino-4-naphthyl-phenyl-keton (Formel III) in Aether gelöst, zutropfen, wobei die Lösung sich nur schwach er-

wärmt. Darauf zersetzt man die Brommagnesiumverbindung mit Eiswasser, schüttelt mehrere Male mit Aether aus, trocknet die aetherische Lösung über Natriumsulfat und destilliert den Aether ab. Es bleiben weiße Krystalle zurück, die aus Alkohol umkrystallisiert werden und bei 174—175° schmelzen. Ausbeute: 0,2 gr gleich 53 % der Theorie.

0,1013 gr Subst.: 3,4 ccm N (15°, 758 mm).
$C_{25}H_{23}ON$ Ber.: 3,97 % N; Gef.: 3,91 % N.

Bisphenyl-4-dimethylamino-l-naphthyl-karbinol krystallisiert in dicken, spitzen Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren; unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe.

Reaktionsprodukt aus α-Dimethyl-naphthyl-amin, Benzoylchlorid und Chinolin.



5.8 gr α-Dimethyl-naphthylamin, 5 gr Benzoylchlorid, 8,5 gr Chinolin und 0,3 gr Naturkupfer C werden 5 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf wird stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Der im Kolben bleibende Rückstand wird ausgeaethert, die aetherische Lösung über Natriumsulfat scharf getrocknet und der Aether verdampft. Es bleibt ein braunes Oel zurück, welches nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Es wird abermals mit Aether aufgenommen und die Lösung mit verd. Salzsäure versetzt, worauf sich das salzsaure Salz der Base als weiße Fällung ausscheidet. Diese wird abgesaugt und in Alkohol gelöst. Nach Zugabe von Natriumhydroxyd fällt die freie Base aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wird und bei 163° schmilzt.

Ausbeute: 4,5 gr gleich 75 % der Theorie.

0,0933 gr Subst.: 0,2847 gr Co_2 und 0,0526 gr H_2O,
0,1017 gr Subst.: 5,8 ccm N (24°, 753 mm).

		C	H	N
$C_{31}H_{30}ON_2$	Ber.:	83,4	6,7	6,28
	Gef.:	83,2	6,4	6,31

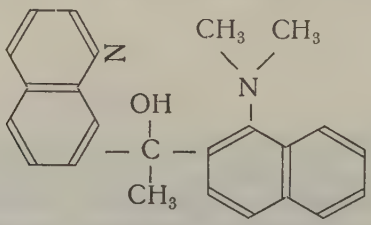
Der Stoff krystallisiert in feinen weißen Nädelchen, welche sich in Aether, Alkohol, Ligroin und Chloroform lösen. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit grüner, beim Kochen mit Eisessig mit hellbrauner Farbe.

Salzsaures Salz.

Die freie Base wird in Alkohol gelöst; darauf gibt man konz. Salzsäure zu und fällt mit Wasser das salzsaure Salz aus. Es sind feine weiße Nadeln vom Schmp. 173°.

0,1057 gr Subst.: 0,0081 gr AgCl.
$C_{31}H_{31}ON_2Cl$ Ber.: 7,35 % Cl; Gef.: 7,66 % Cl.

Reaktionsprodukt aus α-Dimethyl-naphthyl-amin, Acetylchlorid und Chinolin.



15 gr α-Dimethyl-naphthylamin, 8 gr Acetylchlorid, 8,5 gr Chinolin und 0,3 gr Naturkupfer C werden 8—10 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr auf dem lebhaft siedendem Wasserbad erhitzt, wobei der Kolbeninhalt vollständig fest wird. Dann wird stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Der im Kolben bleibende Rückstand wird mehrere Male ausgeaethert, die aetherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es bleibt ein Oel zurück, das aber nach Zugabe von etwas abs. Aether krystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt und schmel-

zen, nachdem sie mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert sind, bei 157°. Ausbeute: 12 gr gleich 50 % der Theorie.

0,1166 gr Subst.: 8,4 ccm N (20°, 747 mm).
0,1018 gr Subst.: 0,3012 gr CO_2 u. 0,0612 gr H_2O.

		C	H	N
$C_{23}H_{22}ON_2$	Ber.:	80,65	6,48	8,19
	Gef.:	80,69	6,73	8,07

Es sind weiße Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Ligroin und Chloroform lösen. Mit konz. Schwefelsäure kann keine Färbung beobachtet werden.

Lebenslauf

Ich, Hans Partale, wurde am 17. Juli 1901 in Breslau geboren als Sohn des Oberschullehrers Ernst Partale und seiner Ehefrau Else, geb. Wackes.

Von Ostern 1907 ab besuchte ich die Bender-Oberrealschule zu Breslau, nahm von Februar bis Juli 1919 als Freiwilliger am Grenzschutz gegen Polen teil und bestand Ostern 1920 die Reifeprüfung an derselben Anstalt. Von Ostern 1920 ab widmete ich mich an der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau dem Studium der Chemie, physikalischen Chemie, Mineralogie und Physik. Ich bestand am 18. 11. 24. das Anorganische und am 28. 4. 26. das Organische Verbandsexamen. Auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Ernst Koenigs beschäftigte ich mich von dieser Zeit an mit vorliegender Doktorarbeit. Ich hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren F. Arndt, H. Biltz, W. Herz, Hesse, E. Koenigs, O. Lummer, J. Meyer, L. Milch, Valeton und von Zwiedeneck-Südenhorst. Allen diesen Herren gebührt mein bester Dank für die zuteilgewordene Belehrung.

Ganz besonderen Dank aber schulde ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Koenigs für vielfache Anregung und wissenschaftliche Förderung.

Am 23. Januar 1929 bestand ich mein Examen rigorosum.